漆塗膜に関する研究 (第6報)

漆に大豆油, アマニ油, 日本産キリ油添加の影響

見 城 敏 子*・三 原 一 幸**

Studies on Films of Japanese Lacquer (VI)

Influence of Soybean, Linseed and Japanese Tung Oils Added

Toshiko KENJO* and Kazuyuki MIHARA**

Abstract

The hardening process of films of Japanese lacquer admixed with soy bean oil, linseed oil and tung oil respectively was investigated and the changes in properties of the films observed during their hardening were evaluated by comparing them with those of the Japanese lacquer films admixed with methyl oleate, linoleate and linoleate which had been previously reported.

The results obtained were as follows.

- (1) The existence of hydrogen bonding between the catecholic hydroxyl group of urushiol and the carbonyl group of the oil added was proved, as in the case of the mixtures of Japanese lacquer and the methyl esters.
- (2) The IR absorption band at $1,160\text{ cm}^{-1}$ ($>\text{C}-\text{O}-\text{R}$) of the oil shifted to $1,185\text{ cm}^{-1}$ when admixed with Japanese lacquer. In the lacquer film containing soy bean oil, the $1,185\text{ cm}^{-1}$ band remained unchanged even after hardening irrespective to the amount of the oil added.
In the case of linseed oil added, however, after hardening, there were a strong absorption band at $1,215\text{ cm}^{-1}$ with 10% of the oil added, two absorption bands of almost the same intensity both at $1,160\text{ cm}^{-1}$ and $1,215\text{ cm}^{-1}$ with 20% of the oil added, and a strong band at $1,160\text{ cm}^{-1}$ and a weak band at $1,215\text{ cm}^{-1}$ with 40% of the oil added. In the case of tung oil, there were the only absorption band at $1,215\text{ cm}^{-1}$ both with 10 and 20% of the oil added, and the only absorption band at $1,160\text{ cm}^{-1}$ (attributed to the oil) with 40% of the oil added.
- (3) The absorption bands at $1,185\text{ cm}^{-1}$ (initially) and $1,215\text{ cm}^{-1}$ (after hardening) being observed in the Japanese lacquer had shifted towards the less wave number side when admixed with the methyl esters of unsaturated fatty acids and particularly a definite relation had been established between the value in the wave number shifted from $1,215\text{ cm}^{-1}$ and the amount of the ester added. In the present system, however, of the mixtures of Japanese lacquer and the oils, such a relation was not found.
- (4) Among the three oils used, linseed oil made the Japanese lacquer film more lustrous without affecting the hardening and other properties of the film.

昭和 51. 4. 19 受理

* 国立文化財研究所 保存科学部
東京都台東区上野公園 13-27

** カシユー株式会社
東京都荒川区西尾久 8-12-5

* Tokyo Kokuritsu Bunkazai Kenkyujo
13-27, Ueno Park Taito-ku, Tokyo

** Cashew K. K.
8-12, Nishiogu Arakawa-ku, Tokyo

要 旨

大豆油, アマニ油, 日本産キリ油を漆に混入した塗膜の硬化乾燥中の変化について, 先に報告したオレイン酸, リノール酸, リノレン酸の各メチルエステルのそれと比較検討をし, つぎのことがわかった。

(1) 不飽和脂肪酸メチルを混入したときと同様に, カテコール OH と油の >C=O 間に水素結合が見られた。

(2) 油の $1,160\text{ cm}^{-1}$ (>C-O-R) の吸収が, 漆との混合で $1,185\text{ cm}^{-1}$ にシフトされるが, 大豆油は混入量に関係なく乾燥塗膜にも $1,185\text{ cm}^{-1}$ がある。しかし, アマニ油は 10% では $1,215\text{ cm}^{-1}$, 20% → $1,160\text{ cm}^{-1}$ と $1,215\text{ cm}^{-1}$ に同程度の, 40% では $1,160\text{ cm}^{-1}$ が強く $1,215\text{ cm}^{-1}$ が弱い吸収となり, 日本産キリ油は 10, 20% では $1,215\text{ cm}^{-1}$ のみ, 40% の場合は油の吸収である $1,160\text{ cm}^{-1}$ のみであった。

(3) 不飽和脂肪酸メチルでは混入によって $1,185$, $1,215\text{ cm}^{-1}$ の吸収が低波数側に移動し, 特に $1,215\text{ cm}^{-1}$ は混入量との間に関連性があったが, 油ではこのような現象がなかった。

(4) 大豆油, アマニ油, 日本産キリ油の中では, アマニ油は漆の硬化性, その他の諸性質に影響を与えることなく, 光沢の増加があった。

緒 言

植物乾性油を含む漆の硬化機構を知るため前報¹⁾では, オレイン酸, リノール酸, リノレン酸のメチルエステルを使つての挙動を調べたが, 本報では大豆油, アマニ油, キリ油の混入による変化を検討したので報告する。

1. 実験の部

1.1 試料

漆は前報¹⁾と同じものを, 植物乾性油は表-1 の性状のものを使用した。

1.2 実験方法

漆に大豆油, アマニ油, 日本産キリ油の各々を 10, 20, 40 重量% 秤取したものを十分にかきまぜて均一にした試料を, つぎにポリエチレン膜上に 0.01 mm の厚

Table 1. Properties of oils used

Sample	Specific gravity (20°C)	Acid value	Saponification value	Iodine value
Soybean oil	0.9273	3.4	191.1	130.7
Linseed oil	0.9327	2.1	189.6	182.3
Tung oil	0.9350	4.0	192.5	156.4

Fig. 1. IR spectra of films of soybean oil (A), linseed oil (B), tung oil (C) and Japanese lacquer (D)
— 0 day 22 day

Fig. 2. IR spectra of Japanese lacquer films containing soybean oil
— 0 day 22 day

さにアプリケーションで塗布をし, これを湿度 $75 \pm 4\%$, 温度 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ のデシケーター中に置き乾燥させた。なお同時に比較として, 漆単独および各植物乾性油単独のものも行った。

2. 実験結果

2.1 漆単独および各植物乾性油について

同時試験として行なった漆, 大豆油, アマニ油, 日本

産キリ油の塗布直後と22日後のIRスペクトルの変化を図-1に示す。

22日後には漆およびこれらの油は、いずれも透明に固化していた。油の場合 -OH の生成による $3,450\text{ cm}^{-1}$ および >C=O による $1,740\text{ cm}^{-1}$ の低波数側へのフラミが見られる。日本産キリ油では $993, 965\text{ cm}^{-1}$ に α -エレオステアリン酸の共役トリエンが見られるが、22日後には消えて 980 cm^{-1} 付近の吸収のみになっている。

Fig. 3. D_{993}/D_{985} of Japanese lacquer films containing soybean oil (—), linseed oil (---) and tung oil (-×-)

Fig. 5. IR spectra of Japanese lacquer films containing linseed oil after 0 day (—) and 22 day (---)

2.2 大豆油混入の影響

漆に 10, 20, 40% 量の大豆油を混入した場合の乾燥による IR スペクトルの変化は、図-2 のようであった。

前報¹⁾と同じく、 $a=(880\text{ cm}^{-1})$ を100%, $c=(1,800\text{ cm}^{-1})$ を0%とし、 993 cm^{-1} (共役トリエン)と、 985 cm^{-1} (共役ジエン)との吸光度比を求め(D_{993}/D_{985}), さらにこの D_{993}/D_{985} の経時変化を求めた。結果を図-3に示す。なお図中↓は指触乾燥の時を示す。

2.3 アマニ油混入の影響

漆に 10, 20, 40% 量のアマニ油を混入したときの乾燥度と IR スペクトルの関係は、図-5であった。

また D_{993}/D_{985} の経時変化は、図-3であった。

Fig. 6. IR spectra of Japanese lacquer films containing tung oil after 0 day (—) and 22 day (---)

Fig. 7. D_{1740} of Japanese lacquer films containing soybean oil (—), linseed oil (---) and tung oil (-×-)

Fig. 8. D_{1715} of Japanese lacquer films containing soybean oil (—), linseed oil (-----) tung oil (—×—)

Fig. 4(A) Dynamic Young's modulus and dynamic loss of Japanese lacquer films containing linseed oil (-----) and no additive (—○—)

Fig. 4(B) Dynamic Young's modulus and dynamic loss of Japanese lacquer films containing soybean oil (—) and tung oil (—×—)

2.4 日本産キリ油混入の影響

漆に前記同様 10, 20, 40% 量の日本産キリ油を混入したときの乾燥度と IR スペクトルの関係は, 図-6 のようであった。また D_{993}/D_{985} の経時変化を図-3 に示した。

2.4 粘弾性の測定

厚さ 0.02 mm, 幅 5 mm, 長さ 35~40 mm の乾燥塗膜のテストピースを作り, 直読式動的粘弾性測定器(パイロン DDV-II 型, 東洋ボールドウィン社製)を用いて, 周波数 110 Hz, 昇温速度 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で $20 \rightarrow 110^{\circ}\text{C}$ 間について測定した。結果を図-4 に示した。

3. 実験結果の考察

漆のみの乾燥では, 乾燥するに従い $1,725\text{cm}^{-1}$ の吸収が出現するのに対し, 油を混入すると先に報告した¹⁾ オレイン酸, リノール酸, リノレン酸メチルの場合と同じくいずれの場合も始めから $1,715\text{cm}^{-1}$ があり, これ

が乾燥と共に漆のみの場合とは逆に吸収が弱くなって行く。

また $1,740\text{ cm}^{-1}$ は油によるものだが、前報¹⁾では、これらの現象について、漆と不飽和脂肪酸メチルとの間には、混合物の状態では両者間の水素結合によって、 $1,740 \rightarrow 1,710\text{ cm}^{-1}$ にシフトされていると推定した。

これを確かめるため、ウルシオール²⁾の骨格であるカテコールおよびそのメチルエーテルである *q*-ジメトキシベンゼン、*n*-ブタノール(いずれも分析用特級品を使用)に 20% のオレイン酸メチルを混入し、ポリエチレンサンドイッチ法で IR スペクトルを測定したところ、カテコールでは $1,712\text{ cm}^{-1}$ に、*n*-ブタノールでは $1,720\text{ cm}^{-1}$ に新しく吸収が出現したが、*o*-ジメトキシベンゼンには出なかった。

このことから漆のカテコール OH と、油とは混合物の状態では水素結合していることは、ほぼ間違いないと推定できる。

そこでこの関係について、 $D_{1740}-t$ (図-7)、 $D_{1715}-t$ (図-8) を求めて考察した。その結果 $1,740\text{ cm}^{-1}$ は塗布後 2 日位で増加は止り、以後はほとんど変動しないこと、 $1,715\text{ cm}^{-1}$ は油 40% 混入のものが、4 日間位までは逆に急激な減少のあることがわかった。

しかし 10、20% の混入では、逆に塗布直後は低く約 4 日位で少しく増加をし、その後 40% 量の油を混入したものに近くなって、その後一定値となった。これは漆単独の乾燥機構で述べたウルシオール²⁾の酸化重合によって出来るキノン重合物の吸収が $1,715\text{ cm}^{-1}$ にあるため³⁾、少量の油の混入によって生ずる $1,725\text{ cm}^{-1}$ の水素結合吸収が影響を受けたか、あるいはキノン重合物の生成によって水素結合性が弱められたかの、いずれかと考えられる。この傾向は前報¹⁾での不飽和脂肪酸メチルの場合も同様であった。

オレイン酸、リノール酸、リノレン酸のメチルエステルでは、いずれも $1,170$ 、 $1,195$ 、 $1,250\text{ cm}^{-1}$ に吸収があるが、本報での大豆油、アマニ油、日本産キリ油では $1,160$ と $1,240\text{ cm}^{-1}$ にあるのみである。この油が漆中に混入されると、 $1,160 \rightarrow 1,185\text{ cm}^{-1}$ にシフトした。しかし大豆油は塗布直後も乾燥後も $1,185\text{ cm}^{-1}$ の変動は見られなかった、アマニ油では乾燥が進むに従い 10% の混入では、 $1,215\text{ cm}^{-1}$ のみに、20% では $1,160$ と $1,215\text{ cm}^{-1}$ とがほぼ同程度に、40% になると $1,160\text{ cm}^{-1}$

Table 2. Time at $D_{993}/D_{985}=1.2$

Content of oil	Soybean oil	Linseed oil	Tung oil
10%	19.2 hr	12.0 hr	4.8 hr
20%	33.6 "	14.4 "	4.8 "
40%	96.0 "	19.2 "	—

が強く、 $1,215\text{ cm}^{-1}$ が弱いものになった。日本産キリ油は 10% と 20% のときは、 $1,215\text{ cm}^{-1}$ のみに、40% になって始めてアマニ油の場合と同じように $1,160\text{ cm}^{-1}$ が強く、 $1,215\text{ cm}^{-1}$ が弱くなる。 $1,240\text{ cm}^{-1}$ の方は、何の油を用いても乾燥するに従って $1,280\text{ cm}^{-1}$ の漆単独での吸収のみとなった。

つぎに前報での¹⁾オレイン酸、リノール酸、リノレン酸メチルの漆への混入で、漆のみの $1,185$ 、 $1,215\text{ cm}^{-1}$ の吸収がわずかながら低波数側に移動をし、その移動量が、これら不飽和脂肪酸メチルの漆への混入量 (x) と関連があり、移動量 (Δ_n) は、 $\Delta_n=3.5\sqrt{x}$ の関係にあることを報告したが、油においてはこのような関連性は見いだせなかった。油が混合脂肪酸のグリセリドであるためと考えられる。

$D_{993}/D_{985}=1.2$ となる時間 (t_1) を図-3 から求めると表-2 のようになった。

表-2 の結果から、大豆油はリノレン酸メチルを混入したときと類似であり、アマニ油は漆単独のものと余り差がなく、混入による影響はほとんどないことがわかる。しかし日本産のキリ油では、キリ油の特性が現れ、表面乾燥のみとなり内部硬化性がきわめて悪かった。

漆に油を混入することによって動的弾性率 (E') はいずれも低くなる。大豆油、アマニ油の 10% 量の混入は余り大きい変動ではないが、20% 以上になると大きな低下が見られる。

大豆油、アマニ油、キリ油の 3 種では、キリ油が最も悪い。キリ油の 10% 混入は大豆油の 20% 混入のものよりも悪くなっている。漆に油混入による「朱合塗」の塗膜物性では以上のことから、大豆油が最も好ましい油と言える。

文 献

- 1) 見城、三原：色材, 48, 597 (1975)
- 2) 見城：色材, 46, 423 (1973)
- 3) 見城：色材, 46, 425 (1973)